

# 第一章 緒論

## 1.1 引言

自從人類發明雷射後，雷射輸出波長的擴展成為研究學者主要課題，由於雷射材料在不同發光波長的設計與生長上是相當不容易的，因此利用非線性光學技術來達到雷射輸出波長的轉換（例如：OPO、OPA、SHG、SFG、DFG 等），在雷射技術的應用上變得極為重要。而在這個技術中非線性光學晶體又是不可或缺的角色。因此自 1960 年以來，有許多重要的非線性光學材料已陸續的被人們開發出來，包含了 Potassium phosphate(KDP), Lithium Niobate(LiNbO<sub>3</sub>), Potassium titanyl phosphate(KTP), BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(BBO)與 Lithium triborate(LBO)等等<sup>[1]</sup>。這些晶體也成功地將近紅外波長或可見光波長之雷射轉換為可見光源以及紫外光源。

然而對尋找在波長  $>5 \mu\text{m}$  的中遠紅外線範圍所使用的非線性材料就沒有什麼進展，因這類晶體在設計上需要不同的考量。首先要考慮該材質對中遠紅外線波長之透光情形。目前，在此段波長範圍內，目前常用的晶體有 LiGaS<sub>2</sub>、ZnGeP<sub>2</sub><sup>[1]</sup>、CsGeCl<sub>3</sub>、GaSe、LiNbO<sub>3</sub>、KTP、AgGaSe<sub>2</sub>與 AgGaS<sub>2</sub>等。惟 LiNbO<sub>3</sub>與 KTP 在波長超過  $4.5 \mu\text{m}$  時轉換效率不佳，主要原因是來自 PO<sub>4</sub>、NbO<sub>6</sub> 陰離子團對紅外光譜產生吸收，對

於含有氧基的化合物在  $3\ \mu\text{m}$  以上時會有很強的吸收，使的中遠紅外線波段的應用會受到限制。而  $\text{AgGaS}_2$ 、 $\text{AgGaSe}_2$ 、 $\text{ZnGeP}_2$ <sup>[1]</sup>與  $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$ <sup>[6]</sup>等三元半導體化合物雖可以穿透紅外光譜(波長 $>10\ \mu\text{m}$ )。但雜質與晶格失序使得這些晶體的能隙降低，並造成能帶拖尾效應 (band tailing effect)，致使得這些晶體的光破壞閾值太低 ( $25\text{MW}/\text{cm}^2$  @10-ns pulsewidth)<sup>[1]</sup>而限制了實用價值。因此，在應用於中遠紅外線波段之非線性光學材料的研究亟待開發 近期, M. Hagemann 及 H. -J. Weber<sup>[8]</sup>也提出以鹵化物(非氧基)為中紅外波段非線性光學材料的重要參考方向。

## 1.2 研究動機與內容

通常在開發新的非線性光學材料並且要能實用化，須考慮下列幾項條件<sup>[3,4]</sup>：

- a. 須有較大 ( $>1\text{pm}/\text{V}$ ) 的非線性感受率 (susceptibility) 與較高 ( $>1\text{GW}/\text{cm}^2$ ) 的光破壞閾值。
- b. 在所應用的光波波長範圍內要有較高的通光穿透現象。
- c. 應用在相位匹配時，雙折射效果必須大到可以滿足的程度。
- d. 熱性、機械強度適當，且要較易製成大尺寸和光學性質均勻的結晶

或其他型態的試料。

$A\text{GeX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 系列材料, 是由於 M. Hagemann 及 H. -J. Weber<sup>[8]</sup> 所建議之鹵化物(非氧基)非線性光學材料, 化學成份大抵為  $A_nB_mX_{n+bm}$  系列, 其中 A, B 代表陽離子分別為 A: (Rb, Cs) 及 B: (Ge, Sn, Pb) 而 X 表(Cl, Br, I)等鹵素離子。CsGeX<sub>3</sub> 材料在交大黃中堯教授所評估的數種非線性的材料結構中, 選擇了空間群(space group, SGR) 為 R3m 的晶體, 主要的原因是 R3m 點群具有非中心對稱結構, 在非線性光學的應用上有很大的潛力。另外 RbGeX<sub>3</sub> 目前已知 RbGeI<sub>3</sub>, RbGeBr<sub>3</sub> 有的 P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> 空間群結構, 及高溫相的 R3m 空間群<sup>[10,15]</sup>, 不但具有鈣鈦礦結構而且也具有非中心對稱結構, 這類材料是使用化學方法合成的, 我們從其中選取了 RbGeCl<sub>3</sub> 為本研究之主要材料, 主要是因為 CsGeCl<sub>3</sub> 已被成功製造出晶體而且其粉末的二倍頻係數已被證實是 KDP 晶體的 5 倍<sup>[9]</sup>, 因此我們選擇改變鹼金族的陽離子, 以相同方法製造出 RbGeCl<sub>3</sub> 晶體, 期望有較高的非線性係數。RbGeX<sub>3</sub> 系列材料的研究正方興未艾, 其中尤以 RbGeCl<sub>3</sub> 能帶間隙、拉曼光譜、紅外線穿透光譜等光學性質之實驗結果均屬缺如, 這也是我們嘗試以化學反應合成與晶體成長 P<sub>21/m</sub> 空間群之 RbGeCl<sub>3</sub> 研究的原因。我們除生長晶 RbGeCl<sub>3</sub> 外, 並進一步探討其光學性質例如穿透光譜、二倍頻非線性

係數等....。

RbGeCl<sub>3</sub> 系列材料屬於人工合成而非自然界產物，其結構為單斜結構( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )。我們以 RbGeCl<sub>3</sub> 為例，將單斜結構的單位晶胞顯示在圖 1.1 中。

目前 RbGeCl<sub>3</sub> 晶體成長的技術與方法只有一種<sup>[11]</sup>：化學合成法。因為沒有晶種，所以我們採用無晶種方式，依據幾何淘汰的原理生長晶體。接著，以先前較佳的晶體作為晶種定向生長單晶，而能獲得結晶性較佳的 RbGeCl<sub>3</sub> 晶體。

我們使用粉末 X-Ray 繞射儀、EPMA、冷激光光譜儀 (PL)、拉曼光譜儀、霍氏轉換紅外光譜儀 (FTIR) 的量測來瞭解長晶品質及其光學性質。除此之外我們也量測了粉末的有效二倍頻係數的非線性光學性質。

## 第二章 實驗架構與方法

### 2.1 化學合成方法配製 $\text{RbGeCl}_3$ 晶體

首先依據化學合成  $\text{CsGeCl}_3$  粉末的方法，藉由類似的化學方法合成  $\text{RbGeCl}_3$  得到結晶。將結晶篩選後，取得較佳的晶種。再改變其化學合成的濃度，調配不同濃度的溶液，將晶種置入不同濃度的溶液中得到的晶體。

#### 一. 初結晶

1. 將濃度為 37.5% 的鹽酸 ( $\text{HCl}$ ) 取出 25ml 並加入 25ml 的去離子水 (去離子水為 18M 的阻值) 倒入錐形瓶中。
2. 用電子天平 (誤差  $< 0.005\text{g}$ ) 量秤出  $\text{GeO}_2$  (純度  $> 99.999\%$ ) 5g，放入錐形瓶中。
3. 將 50%  $\text{H}_3\text{PO}_2$  次磷酸取出 25ml，沿瓶內壁緩緩倒入錐形瓶中。
4. 將攪拌磁子放入錐形瓶中，並在瓶口塞軟木塞及溫度計，以平板加熱器加熱，溫度維持  $85^\circ\text{C}$   $90^\circ\text{C}$  約 5 小時。
5. 取下後靜置室溫 ( $50^\circ\text{C}$  亦可)，倒入 500ml 燒杯中，再加入  $\text{RbCl}$  粉末 6.05g，並在燒杯口加上蓋子，繼續加熱攪拌至沸騰。

#### 二. 重結晶

1. 用量筒取出 25ml 鹽酸 37.5% ( $\text{HCl}$ ) 及 25ml 酒精 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )，再將溶

液倒入初結晶中，加熱至沸騰，靜置溫度 30~40 度時會形成過飽和溶液(透明無色)，形成自結晶，將結晶晶體篩選後，得到晶種。

2. 調配 50ml 鹽酸 37.5%(HCl)及 50ml 酒精(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)，再將第一部驟所得的晶體溶液倒入初結晶中，加熱至沸騰，冷卻後形成飽和溶液，再將晶種置入，形成叫較大顆晶體。
3. 以上的實驗步驟都列於流程表 2-1。
4. 將晶種放入飽和溶液中以恆溫槽控制溫度試圖長成大顆晶體。

### 三. 微結晶結構：

1. 利用化學合成法長晶要成長大顆晶體，除了要具備晶種外還要有一些配合恆溫槽長晶時的溶液，所以調配一系列不同濃度的 HCl - RbCl - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 加入 5ml 的飽和溶液將形成混合溶液。
2. 將混合溶液以針筒吸出 3 c.c. 滴在 7cm\*3cm 的玻璃上並蓋上蓋玻片，等溶液蒸發後將樣品放在光學顯微鏡觀察，以觀察出其不同微晶結構。

## 2.2 製備 RbGeCl<sub>3</sub> 粉末

為了研究三元鹵化物 RbGeCl<sub>3</sub> 的光學特性，我們將晶體加熱烘乾，溫度維持在大約室溫 30 ° c 左右，將烘乾後的 RbGeCl<sub>3</sub> 晶體取出，用白鐵研鉢稍微研磨後，將粉末到入篩網中過篩，篩網的篩選顆粒分別為 12、20、40、70、140mesh 等五種大小分佈，分別為

1.68mm~1.42mm、0.84 0.71mm、0.42 0.35mm、0.21 0.177mm 等。

因此，是其平均顆粒大小為 1.55mm、0.77mm、0.38mm、0.19mm、0.09mm。製備長、寬、高分別為 25mm、25mm、1.6mm 的鋁片，中間鑽孔直徑約為 5mm 的圓槽，為填裝粉末樣品的容器。鋁片兩片分別以蓋玻片覆蓋，然後使用光學膠封裝，以減少實驗進行中與空氣接觸的機會，而造成粉末的變質。

## 2.3 晶體的性質分析

### 2.3.1 粉末 X-Ray

粉末 X - Ray ( Powder X - Ray diffraction , XPRD ): 將合成好的  $\text{RbGeCl}_3$  晶體，放在加熱器上維持  $35^\circ\text{C}$  烘乾 2 - 3 天後，將  $\text{RbGeCl}_3$  晶體用白鐵坩搗成粉末狀，以粉末 X - Ray 繞射儀進行成份及結構分析。

### 2.3.2 晶體 X - Ray

在化學合成晶體時，挑選好晶形完整且透明度高的晶種成長  $\text{RbGeCl}_3$  晶體，以相同方法一再重複後，得到具有方向性的晶體，將此晶片作塊材 X - Ray 實驗，以對晶體作結構的分析。

### 2.3.3 光激光光譜儀 ( PL )



以出光功率約為 50mW 的氬鐳雷射（波長 325nm）為激發光源，而在光路中以焦距 5cm 的透鏡聚焦來激發試片，測量試片所放射之螢光光譜，掃瞄範圍從 3600Å~8000Å。試片製備法如同塊材 x-ray 試片製備法，PL 操作溫度為室溫。

#### 2.3.4 偏光光學顯微鏡(OM)

將要觀察的試片製作完成後，放在物鏡及目鏡放大倍率為 80 倍的顯微鏡下觀察，以數位相機拍下不同溶液的微結晶結構，並將其晶體放在物鏡及目鏡為放大倍率為 30 倍的顯微鏡下觀察，以瞭解其不同濃度成長後的晶形。

#### 2.3.5 拉曼光譜 (RAMAN)

以波長 488nm 氬離子雷射光源，其出光功率約為 30mW，經適當之光路導引入射至樣品表面上。樣品散射光由單光儀收集，再由 CCD 取像，訊號之強弱可由曝光時間來控制。從拉曼光譜分析，可瞭解原子晶格振動情形。

### 2.3.6 霍氏轉換紅外光譜儀 (FT-IR)

將不同透明度的晶體作 FT-IR 分析，藉以瞭解此材料在紅外光波段的吸收及穿透光譜。

### 2.3.7 熱重分析儀 (TGA) / 微差掃描熱卡計

將合成好的晶體挑一小塊，重量為 0.5g 作為 TGA 與 DSC 觀察材料受熱後，相變化、分解等行為。

### 2.3.8 電子微探儀 (EPMA) 的量測

挑選平整的晶體，在晶體上任意挑選五點作定性及定量分析，得到各部位晶體所含的元素成份及其所佔的百分比，藉此瞭解晶體內部各成分之比例是否如預期的均勻，或呈現某種趨勢。

### 2.3.9 紫外及可見光穿透光譜的量測

將挑選過的晶體，以氙燈及鎢絲燈為光源觀察其在紫外光區 (250nm~400nm) 及可見光區 (400nm ~ 800nm ) 的穿透光譜，並觀察其

能帶吸收邊緣，以理論及實驗訂定此晶體為直接吸收或間接吸收的能隙，及其穿透率來判定晶體品質。

### 2.3.10 結晶粉末的非線性光學特性的量測

我們將裝粉末樣品的鋁片備妥（如上所述），粉末二倍頻測試法實驗裝置圖如圖 2-1 所示。利用的光源為  $1.064\ \mu\text{m}$ ，脈衝頻率為 10Hz 之 Q-switched 的 Nd-YAG 雷射。輸出脈衝寬度約為 10ns。利用一分光片 (beam splitter ;  $R = 10\%$  for  $1.064\ \mu\text{m}$ ) 將光束分為兩道行進。其一光束通過半波片 ( half-wave plate ) 和偏極片 (polarizer) 作為微調光強度之用。激發光束經過一光圈 (iris) 直徑約為 2mm 且在經過一紅外光濾通片 (infrared-pass filter) 以確定僅讓波長  $1.064\ \mu\text{m}$  的光束進入粉末樣品中。

校正雷射光束，使光束正向入射於粉末樣品中。入射至粉末樣品表面之雷射光強度為 100 mW 。粉末樣品放置於步進馬達的轉軸上。並且固定一液態波導 (liquid waveguide ) 於旋轉台上，使得樣品與偵測器距離約為 8 公分，此液態波導的接收面積為直徑 1mm 之圓孔。校準此接收面圓心於入射平面上，以接收入射平面之各個角度的散射光束。

於液態導管出口處放置一透鏡，將發散光束聚焦於單頻儀中，且利用光電倍增管 (PMT) 記錄波長  $0.532\ \mu\text{m}$  的倍頻訊號。數據的讀取與

步進馬達的轉動皆由電腦控制，以記錄不同散射角 的倍頻散射光強度  $I^{2\omega}$ 。此外，另一道光束則通過石英晶體(quartz)，以作為參考光源，用來修正因雷射擾動(fluctuation) 所造成的入射基頻光的變動。

# 結果與討論

## 第三章 結晶粉末的非線性光學特性量測

### 3.1 簡介

量測結晶材料的具關二階非線性光學的特性方式，可分為下列兩種。(1)相位匹配法(phase matching method);(2) Maker 干涉條紋法(Maker fringe method)。上述兩法可用於決定精確的非線性反應係數，不過待測的晶體事前必須經過嚴格的光學處理，如拋光、前後表面互相平行，和精確的晶體定向，因此並不適合用於新材料研發的初期之粉末製備階段。

許多非中心對稱(non- centrosymmetric)晶體粉末，可依其可否達到相位匹配與匹配的轉換效應的大小，將晶體分成五大類：(1)可達相位匹配且非線性係數大於石英晶體(crystalline quarts);(2)可達相位匹配且非線性係數小於石英晶體(3)不可達相位匹配且非線性係數大於石英晶體者(4) 不可達相位匹配且非線性係數小於石英晶體(5)中心對稱(centrosymmetric)晶體，非線性係數為零者。利用 Kurtz 粉末二倍頻測試法，量測結晶粉末材料有效倍頻係數的方向平均值 $\langle d_{\text{eff}} \rangle$ ，可據以評估該材料的非線性光學效應、是否具有相位匹配、基頻光與倍頻光的色散(dispersion)等重要資料。

我們選用 KDP 作為此量測的標準樣品，利用鄭竹明先生改良傳統式 Kurts 二倍頻測量法，量測 RGC 粉末樣品是否為非中心對稱的材料及有效倍頻係數的方向平均值 $\langle d_{\text{eff}} \rangle$ 和折射率參數的量測和此材料是否可相位匹配。

### 3.2 量測原理

量測的非線性光學材料是屬於結晶粉末狀，為了簡化理論的複雜性，我們做了合理的假設與半定量性的解釋：

- (1) 粉末的顆粒大小近似相等，顆粒與顆粒間為緊密堆積。
- (2) 每個粉末顆粒都是單晶結構，對於多晶結構或非晶狀結構不予與考慮。
- (3) 每個顆粒的光軸都是隨意排列，但視基頻光正向入射於每個粉末顆粒，且基頻光在粉末內為一平行光束。
- (4) 與入射基頻光作用顆粒數夠多，其條件為  $r \ll L \ll D$   
 $r$ : 粉末之平均顆粒大小。  $L$ : 光與粉末物質作用的總長度  
 $D$ : 為入射光束直徑。
- (5) 利用單晶平行版結構的非線性光學理論模型來計算單一粉末顆粒的感應倍頻光強度。

利用正向入射單晶平行版的感應倍頻光強度公式：

$$I^{2w} = \frac{8p^2 d_{eff} I_w r^{-2}}{e_0 c n_w^2 n_{2w} I_w^2} \times \frac{\sin^2[\frac{\Delta k r}{2}]}{[\frac{\Delta k r}{2}]^2} \quad \text{公式(3.1)}$$

此處  $r$  為單晶平行版厚度， $I$  為基頻光強度， $d_{eff}$  為材料之有效倍頻係數， $\lambda$  為基頻光波長， $n$  為材料基頻光折射率， $n_2$  為材料倍頻光折射率， $\Delta k$  為基頻光與倍頻光波向量之差值( $\Delta k = k_1 - k_2$ )， $\epsilon_0$ ：真空介電常數和  $c$  為光速。

粉末由許多顆粒組成，考慮每個顆粒之非線性光學校應的總和。對於不同顆粒而言，入射基頻光之行進方向與光軸的夾角不盡相同，此行進角度的差異性反應在  $d_{eff}$  上，因為  $d_{eff}$  為入射基頻光與光軸夾角的函數。

粉末的顆粒大小會影響感應的倍頻光彼此相位是否具有相位關連性。如果粉末的平均顆粒大小大於平均同調長度  $l_c$ 。則可以假設所有顆粒的倍頻光彼此相位是不具關連性的。因此總倍頻光強度可由個別顆粒的倍頻光強度相加。相反時，如果粉末的平均顆粒大小  $r$  小於平均同調長度  $l_c$ 。則顆粒粉末的倍頻光彼此相位是具有相位關連性的，因此必須考慮所有粉末顆粒所感應之倍頻光彼此的交互作用。

另外，與基頻光作用作用的粉末顆粒總數也直接影響總感應倍頻光的強度，因此假設光在粉末樣品內總共通過  $L/r$  個粉末顆粒。

由以上的假設與說明利用(3.1)式，我們可以計算顆粒的總感應

倍頻光強度。由於每個顆粒的光軸方向都視為隨機排列的。

對於入射基頻光而言，遇到任何光軸晶體顆粒的機率是相等的。假設與基頻光作用的顆粒數足夠多。利用統計方式將(3.1)是做角度的平均值(入射基頻光與晶體光軸的夾角， $-\pi/2$  到  $\pi/2$ )再乘上總顆粒數，即是粉末材料的總感應倍頻光強度值。

### 3.2.1 非相位匹配(non-phase matchable)

對於非相位匹配的材料來說，入射基頻光與光軸的夾角角度的變化對於倍頻轉換效率的影響，主要是反映在有效倍頻係數  $d_{\text{eff}}$  上，對於同調長度  $l_c$  的改變不大。因為非相位匹配的材料基頻光折射率 ( $n_1$ ) 與倍頻光折射率 ( $n_2$ ) 的差值，不會隨著光行進的角度而有明顯的差異，因此定一平均同調長度  $l_c$  來代表：

$$\bar{l}_c = \left\langle \frac{l_{2w}}{4(n_{2v} - n_w)} \right\rangle_{av} \quad \text{公式(3.2)}$$

所以，方程式(3.1)的角度平均值，可簡化為計算有效倍數係數  $d_{\text{eff}}^2$  的角度平均值  $\langle d^2 \rangle$  即可。在乘以粉末的總顆粒數  $L/r$ ，就是非相位匹配之粉末材料感應總倍頻光強度與平均顆粒大小  $r$  的關係：

$$I_{2w}^{\text{total}}(\bar{r}) = \frac{32\mathbf{p}^2 l_c^2 I_w^2}{\mathbf{e}_0 c n_w^2 I^2} \langle (d^{2w})^2 \rangle \times \frac{L}{r} \sin^2 \left[ \frac{\mathbf{p}}{2} \left( \frac{\bar{r}}{l_c} \right) \right] \quad \text{公式(3.3)}$$

在實驗上，我們無法篩選出低一大小的顆粒樣品。意味著粉末顆粒大小具有一分佈範圍，所以量測出來的總感應倍頻光強度為粉末顆粒大小分佈範圍內顆粒感應的總貢獻。大致上可以反映出總倍頻效應隨著



顆粒大小變化的趨勢。

### 3.2.2 相位匹配(phase matchable)

可相位匹配的非線性光學材料而言，經頻光會在經體內特定方向與倍頻光達到相位匹配的情形，此時入射基頻光與光軸夾角  $\theta_{pm}$  稱為相位匹配角。

考慮負單軸晶體的第一類倍頻產生之情形，基頻光與倍頻光之相

位差  $\Delta k$  表示為：
$$\Delta k = k_2 - 2k_1 = \frac{4p}{l} [n_{2w}^e(\theta) - n_w^0]$$

討論任意行進方向角度  $\theta$  與相位匹配角  $\theta_{pm}$  差值  $\Delta\theta$  和  $\Delta k$  的關係，我們利用泰勒展開式，將  $\Delta k$  對  $\Delta\theta$  展開。

$$\Delta k = \Delta k \Big|_{\theta=\theta_{pm}} + \frac{\partial \Delta k}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\theta_{pm}} \Delta\theta + \dots (\Delta\theta = \theta - \theta_{pm})$$

因此  $\Delta k$  可寫成：

$$\Delta k = \frac{4p}{l} \left[ \frac{\partial n_{2w}^e(\theta)}{\partial \theta} \right]_{\theta=\theta_{pm}} \Delta\theta$$

又倍頻光折射率為行進角度的函數：

$$\Delta k = \frac{2p}{l} n_{0,2w}^3 \left[ \frac{1}{n_{e,2w}^2} - \frac{1}{n_{0,2w}^2} \right] \sin 2\theta_{pm} \Delta\theta$$

對於大部分非線性光學材料而言，雙折射效應與色散關係程度都很小

滿足下列的近似條件：

$$\frac{n_{e,2w} - n_{o,2w}}{n_{o,2w}} \ll 1 \quad \frac{n_{2w} - n_w}{n_{2w}} \ll 1$$

因此，方程式可簡化為：

$$\Delta k = \frac{4p}{l} (n_{2w}^e - n_w^0) \sin 2q_{pm} \cdot d\mathbf{q}$$

同調長度為

$$l_c = \frac{p}{\Delta k} \cong \frac{l}{4(n_{2w}^e - n_w^0)(\sin 2q_{pm})(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{pm})}$$

將上式帶入(3.1)，可得單一相位匹配粉末顆粒之感應倍頻光強度與行進方向的關係：

$$I^{2w}(\bar{r}, \mathbf{q}) = \frac{8p^2 d_{eff}^2 I_w^2 r^{-2}}{e_0 c n_w^2 n_{2w} I^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[ \frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}} (\mathbf{q} - \mathbf{q}_{pm}) \right]}{\left[ \frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}} (\mathbf{q} - \mathbf{q}_{pm}) \right]^2} \quad \text{又}$$

$$\Gamma_{pm} = \frac{l}{2p(n_{2w}^e - n_w^0) \sin 2q_{pm}}$$

$\Gamma_{pm}$  值近似於平均同調長度  $\bar{l}_c$ ，對於大部分可相位匹配材料而言，此值約為 10 - 20  $\mu\text{m}$  (如 BBO ~ 13  $\mu\text{m}$ ; KDP ~ 14  $\mu\text{m}$ )。

將方程式做行進角度  $\theta$  的平均值 (  $-\pi/2$  -  $\pi/2$  )，在乘以總顆粒數  $\frac{L}{r}$ ，即可得總感應倍頻強度。

$$I_{2w}^{total}(\bar{r}) = \frac{L}{r} \cdot \frac{1}{p} \int_{-\frac{p}{2}}^{\frac{p}{2}} I^{2w}(\bar{r}, \mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

平均顆粒大小  $\bar{r}$  遠大於  $\Gamma_{pm}$ ，由  $I_{2w}(\bar{r}, \mathbf{q})$  與  $\Gamma_{pm}$  的關係圖，可將方程

式中 從  $-\frac{1}{2}$  到  $\frac{1}{2}$  積分，可近似對  $d\mathbf{q}$  從  $-\infty$  到  $\infty$  積分。

$$\int_{-\frac{p}{2}}^{\frac{p}{2}} \frac{\sin^2\left[\frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{pm})\right]}{\left[\frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{pm})\right]^2} d\mathbf{q} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\left[\frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}}d\mathbf{q}\right]}{\left[\frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}}d\mathbf{q}\right]} d(\mathbf{q}) = \frac{p\Gamma_{pm}}{r}$$

$$\int \frac{\sin^2(px)}{(px)^2} dx = \frac{p}{p}$$

由上是方程式即可看近似得到當  $\bar{r} \gg \Gamma_{pm}$  時，可相位匹配的非線性光學晶體粉末，其總感應倍頻光強度與平均顆粒大小無關。

$$I^{2w}(\bar{r}, \mathbf{q}) = \frac{8p^2 I_w^2}{e_0 c n_w^2 n_{2w} I^2} \cdot L \Gamma_{pm} \cdot (d_{eff})^2 \quad (\bar{r} \gg \Gamma_{pm}) \quad \text{公式(3.4)}$$

對單一可相位匹配的粉末顆粒而言，感應倍頻光強度與顆粒大小平方有正比關係，但因為粉末顆粒容積固定，以致於平均顆粒越大的樣品，在相同容積內顆粒數就會便少，以致於平均顆粒大小超過某值後，總感應的倍頻光強度即為持在一定值，而不一直增加。

當平均顆粒大小  $\bar{r}$  遠小於  $\Gamma_{pm}$  時，不同顆粒所感應的倍頻光彼此相位具有關連性，因此無法用方程式的近似推導方式，只能做半定量的討論

假設粉末與基頻光作用的長度為  $L$ ，是由許多平均同調長度  $\bar{l}_c$  的區間所組成，每個區間內有  $N$  ( $N = \bar{l}_c / \bar{r}$ ) 個粉末顆粒，共有  $L / \bar{l}_c$  區間，然而這些顆粒之感應倍頻光相位具有相關連性，因此我們可利用一維的 random-walk 理論得此一區間的竟感應倍頻光強度：

$$I_{2w} \propto \frac{\langle d^{2w} \rangle}{N}$$

這是因為顆粒感應倍頻光相位彼此的關連性，導致淨倍頻光強度的衰減，此衰減程度會隨著區間內顆粒數增加而成線性的遞減。對於每依區間而言，因為區間長度大於等於平均同調長度，所以我們可以假設其倍頻光強度彼此並沒有關連性，故可將每個區間的淨倍頻光強度疊加而得倒粉末樣品的總感應倍頻光強度。

$$I_{2w}^{total}(\bar{r}) \propto \frac{L}{l_c^2} \langle (d^{2w})^2 \rangle \times \bar{r} \quad r \ll \Gamma_{pm} \quad (\text{公式 3.5})$$

因此，當平均顆粒大小 $\bar{r}$ 遠小於 $\Gamma_{pm}$ 時，總感應倍頻光強度與平均顆粒大小成正比的關係。

鄭竹明先生利用 BBO、KDP 等相位匹配晶體在其改良式 Kurtz 二倍頻測試法的實驗中得到一總感應倍頻光強度的經驗方程式來描述此兩極端平均顆粒大小情形：

$$I_{2w}^{total} = I_0 \times \sqrt{1 - \exp\left[-\left(\frac{\bar{r}}{A}\right)^2\right]} \quad (\text{公式 3.6})$$

其中 A 與平均同調長度 $\bar{l}_c$ 有關。

$$I_0 = \frac{8p_w^2}{e_0 c n_w^2 n_{2w} l^2} \cdot L \Gamma_{pm} \cdot (d_{eff})^2$$

### 3-3 實驗結果與分析

#### 3-3.1 非線性光學現象

光學非線性的現象是由於光學物質中的電偶極矩無法跟的上入射

光場的響響所造成的結果。並非所有的晶體都能產生倍頻效應 (SHG)，若是晶體是對稱的，則不能夠產生倍頻光的。例如方解石晶體就是中心對稱，用它則不能產生倍頻光，只能獲得三倍頻光 (THG)。所以，獲得二次諧波的條件除了強光外，還要求晶體是非中心對稱的。如磷酸二氫鉀 (KDP)、石英晶體。

### 3-3.2 粉末樣品的散射倍頻光與散射角的關係

當入射的正向基頻光照射於樣品與粉末顆粒作用，感應出前向與背向倍頻光的強度，近似於一  $\cos$  的函數， $\theta_s$  為散射光與法線的夾角，此關係稱為 Lambert cosine 定律：

$$I(\mathbf{q}_s, \mathbf{f}_s) = I_0 \cos \theta_s \quad \text{公式(3.7)}$$

$I_0$  為法線方向的光強度，但是前向與背向散色光強度是不相同； $\theta_s$  為與法線相交之平面和水平面的夾角，由於粉末樣品表面的顆粒排列無方向性，所以散射圖形與  $\theta_s$  無關。

觀察相同粉末材料但平均顆粒大小不同的散射圖，發現粉末樣品顆粒越大，背向散射光越強，如 KDP，見圖(3.1)所示。其原因為越小顆粒的樣品其層數越多，以致於大部分入射光經過數十層介面的多重散射掉了。利用液態波導管收集與法線相交之一平面的大範圍散射角度之感應倍頻光強度利用公式求的前向與背向之擬合曲線，再對

$s$  和  $s$  積分即可求得樣品的整個空間立體角之總感應倍頻光強度。

### 3-3.3 總感應倍頻光強度與平均顆粒大小的關係

將 RGC 粉末不同顆粒大小對其感應倍頻光強度做圖，如圖(3.2) 所示，對於平均顆粒  $r = 0.76\text{mm}$  及  $0.38\text{mm}$  之感應倍頻光強度為趨近一飽和值，公式(3.4)符合，即可相位匹配之粉末樣品在平均顆粒遠大於平均同調長度時，總感應倍頻光強度與平均顆粒無關。對於平均顆粒為  $0.19\text{mm}$  及  $0.09\text{mm}$  之總感應倍頻光強度會隨著顆粒增加而成線性遞增，這是與公式(3.6)相符，即可相位匹配之粉末樣品在平均顆粒大小遠小於平均同調長度時，總感應倍頻光強度與平均顆粒大小成正比關係。

### 3-3.4 計算非線性材料之有效倍頻係數

由總感應倍頻光強度與粉末顆粒大小關係的實驗結果，可以計算出 RGC 之相對的有效倍頻係數  $d_{\text{eff}}$ 。

將總感應倍頻光強度及與粉末不同平均顆粒大小作圖後，利用經驗公式(3.4)，將  $I_0$  與  $A$  當作兩未知變數，作平均顆粒大小與其相對總感應倍頻光強度關係的擬合曲線(fitting curve)。由此，可得到兩個重要參數：(1)  $I_0$ ：此參數為當  $\bar{r} \gg \bar{l}_c$  時，感應倍頻光強度的飽

和值。(2) A :與感應倍頻光強度在多大的平均顆粒大小位置達到飽和值有關。

對於不同非線性材料，在相同的實驗條件下，其基頻光強度  $I_0$ ，倍頻光波長  $\lambda_{2\omega}$ ，平均顆粒大小  $r$  和粉末樣品總長度等參數可視為相同的。對於大部分材料而言  $n_m$  值是相當接近的，因此可視為一定值，又對大部分非線性光學材料而言，色散(dispersion)程度很小。所以比較不同材料的倍頻效應時，可將公式(3.4)簡化為

$$I_{2\omega}^{total} \propto \frac{1}{n_w^2 n_{2w}} \cdot (d_{eff})^2 \approx \frac{1}{n^3} \cdot (d_{eff})^2 \quad \bar{r} \gg l_c \quad \text{公式(3.8)}$$

由實驗得知 RGC 晶體確實具有非線性倍頻效應且可達相位匹配。於是將標準試片 KDP 圖(3.3.1)與 RGC 圖(3.3.2)做比較，利用公式(3.7)作擬合曲線，利用公式(3.7)得到  $I_0$  :倍頻光飽和值，利用公式(3.8)計算出兩材料的有效倍頻係數  $d_{eff}$  比值，RGC 大約為 KDP 的三分之一，即是 0.14pm/v，如圖(3.3.3)。

### 3-3-5 計算非線性光學材料之平均同調長度與基頻光和倍頻光的色散

經由平均顆粒大小與相對應之總感應倍頻光強度關係的擬合曲線(fitting curve)所得到 A 值(與感應倍頻光強度在多大的平均顆粒大小位置達到飽和值有關。)見圖(3.3.4)及圖(3.3.5)發現此值與材

料的平均同調長度(與色散)有關。大約為同調長度的 9 倍 ( $A = 9 * l_c$ )。由經驗公式, 可以求得非線性光學粉末材料之平均同調長度的定義(公式 3.2), 計算出基頻光 ( $1.064 \mu\text{m}$ ) 與倍頻光 ( $0.532 \mu\text{m}$ ) 的色散(dispersion), 利用色散關係校正  $\text{RbGeCl}_3$  的有效倍頻係數  $d_{\text{eff}}$ , 結果附於表 3-1。



## 第四章 成長 $\text{RbGeCl}_3$ 晶體的結果與討論

此實驗在於探討如何成長較好品質的  $\text{RbGeCl}_3$  晶體的條件選擇，從成長的溫度、化學合成濃度中改變條件，比較其粉末和晶體的 XRD、EPMA 及 DTA，之後再討論光激螢光光譜、拉曼光譜、霍氏轉換光譜，及不同溶液下所成長的微結晶結構圖。

### 4.1 粉末及晶體 x-ray 繞射儀分析結果

為了判定生長的  $\text{RbGeCl}_3$  晶體其晶體結構與成分定析，我們將化學合成法生長的晶體研磨成粉末，利用 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction) 資料與晶體的粉末繞射峰做比較可發現五個最強的繞射峰 26.54 度、30.92 度、21.17 度、23.18 度、37.47 度，分別為 (210)、(102)、(111)、(200) 及 (310) 面皆符合 JCPDS 檔案，見圖 (4.1.1)。除了主峰外，還發現含有  $\text{GeO}_2$  的雜項存在，經改變合成濃度後，此雜項從 XRD 結果明顯減少。

在晶體合成過程中，首先以化學合成法偏析出的晶體，敲碎後晶體沿著劈裂面裂開後，挑選透明度較高結晶性較好的微細晶體作為晶種，見圖 (4.1.2) 為晶種的 X-ray 的繞射圖形。然後將晶種置於一固定的濃度溶液中，溶液中的離子會形成依照晶種的方向形成結晶性較佳的晶體，如此反覆經過這些純化流程，即可得單一晶面的晶體。圖

(4.1.3) 為晶體改善後的圖形。圖(4.1.4) 為晶體呈現 [200] 方向的 X-ray 繞射圖形，另外從圖(4.1.4) 中可看出主峰中仍有分叉出的峰值，利用 peakfit 軟體，作擬合曲線後，得知應有不同相  $\text{RbGeCl}_3$  的存在。如圖(4.1.5) 在繞射峰 23 度時呈現不對稱現象及圖(4.1.6) 繞射峰 47 度時利用擬合曲線所得的相差度數。由於此實驗是利用化學長晶方法，所以有其缺點，主要是晶體形成是由離子附合而成，所以一旦晶體析出後即改變了溶液中的濃度，使的溶液中的濃度不足，無法再發生反應，所以晶體普遍較小，在我們實驗中所得較大的晶體體積為  $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ 。

為了成長較大的晶體，將晶種及飽和溶液放入恆溫槽中，試圖用恆溫槽控制溫度因素，希望能得到較大的晶體，試過數個溫度梯度的溫區仍無法達成，根據文獻的報導<sup>[12]</sup> 在恆溫槽長晶時除需加入飽和溶液外，還要加入  $\text{HCl-RbCl-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液，所以我們在之後將加入不同比例的溶液，以觀察其微結晶結構，作為將來成長大尺寸晶體的研究

## 4.2 電子微探儀 (EPMA)

為了瞭解成長的晶體是否接近理想的化學計量，我們利用電子微探儀來進行晶體的定性及定量分析。從表(4.1) 中我們可看出由無晶種的化學溶液中得到的晶體，Rb、Ge、Cl 三種元素其原子百分比平均值分別為 16.15%、15.75%、43.60%，除了這三種元素我們還得到 0

原子及 P 原子也在晶體中其量平均值分別為 21.19%、3.31%。而由飽和溶液晶種成長的晶體，Rb、Ge、Cl 三種元素其原子百分比平均值分別為 19.99%、17.71%、57.04%，而氧原子則下降到 5.24%，磷原子也降至 0.02% 以下已達可忽略程度，這是因為我們挑選透明度較高的晶體，作為晶種再利用飽和溶液來成長的結果(圖表 4-1)。在晶體中發現氧的含量主要是化學溶液合成晶體時，主要原料為  $\text{GeO}_2$ ，其反應主要是將 Ge 由四價還原成兩價，有一些  $\text{GeO}_2$  反應不完全的關係，所殘留於晶體內，此處可由 powder X-ray 繞射圖看出來。

為了要瞭解成長溫度對飽和溶液成長晶體的影響，我們也做了室溫(30 )飽和溶液加上晶種及飽和溶液置於冰箱溫度達 6 平衡後放入晶種形成結晶，由 EPMA 比較結果後發現，室溫成長的晶體成分比例才會比較接近理想的比例值(圖表 4-2)。

### 4.3 紫外及可見光穿透光譜

我們利用氙燈作為紫外光源從 250nm 量測到 400nm，經過樣品後我們可從數據得知從 250nm 到 310nm 穿透率幾乎是為零的，從 310nm 到 325nm 有劇烈的反應，由圖(4.3.1)可知為直接能隙的材料，我們從穿透光譜中可得吸收係數與能量的關係，進可得其能隙約為 3.8eV，圖(4.3.2)根據理論公式模擬的結果，利用第三章所得到的折射率考慮由反射所造成的損失，重新修正的結果，可得能隙為 3.88eV

如圖(4.3.3)，另外從其他材料的比較趨勢，由於能隙較大，不但有具有較高的光破壞閥值潛力，更具有較長的通光範圍，從  $\text{RbGeCl}_3$  的較高能隙中我們也預計有此特性，從紫外截止波段也可預期  $\text{RgBeCl}_3$  將比許多黃銅礦結構的非線性晶體有更寬的應用通光範圍。晶體從 325nm~400nm 其穿透率維持在 10%~12%之間。而可見光的光源我們選用鎢絲燈量測，量測範圍由 400nm~800nm 根據圖形圖(4.3.4)其穿透率由 11%~14%之間，在可見光的範圍內我們量測了三個樣品，其穿透率分別為 0.4~0.5%、4~6%和 11~14%。這是因為我們改變了晶體的成長方法，也改變了其穿透率，從可見光穿透光譜可知其透明度越高，穿透率也就越高。

#### 4.4 霍氏轉換紅外光譜儀 ( FTIR ) 及拉曼光譜

至於 FT-IR 光譜的量測方面，試片是將準備成長後的晶體磨成厚度為 0.1mm 在放於 FT-IR 光譜儀中觀察。觀察近紅外範圍如圖(4.4.1)及圖(4.4.2)所示，實驗結果發現從 800nm~到 20  $\mu\text{m}$  的附近皆是可穿透的，而且隨著選用無晶種及具方向性[200]晶種來成長  $\text{RbGeCl}_3$  晶體，比較其近紅外光譜穿透率可知單一方向晶體可達 50%的穿透率，比未知方向的晶種的 20%的穿透率高出許多，此外，比較可見光及紅外光的穿透率的穿透率的大小可知由於瑞立散射影響的關係使的紅外光的穿透率遠大於可見光的穿透率，例如圖(4.4.3)為理論瑞立散

射的關係與圖(4.4.4)實驗圖形趨勢是一樣的。另外，從穿透光譜中可發現在 12、17  $\mu\text{m}$  及 18  $\mu\text{m}$  皆有一吸收峰，根據理論計算結果這兩個吸收峰屬於紅外活性吸收峰(IR active mode)，在 8  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$  的吸收應為空氣中的二氧化碳的吸收影響使的穿透率下降。此外由拉曼光譜圖(4.4.5)結果來預測穿透範圍可以至 30  $\mu\text{m}$  附近，我們發現不同的是晶體的拉曼位移(Raman Shifts)，幾乎都在相同的位置上，研判 Raman 光譜的五個峰值為 324.28 $\text{cm}^{-1}$ 、278.02 $\text{cm}^{-1}$ 、251.72 $\text{cm}^{-1}$ 、175.5 $\text{cm}^{-1}$ 和 140.88 $\text{cm}^{-1}$ ，應是分別為  $\text{GeCl}_3^{-1}$  陰離子團的 stretched 及 anti-stretched modes，此結果與實驗室中唐立權學長理論計算結果符合，另外對於拉曼光譜目前並無文獻可供比較。

#### 4.5 冷激光光譜儀 PL 結果

我們以波長 325nm 的氬-銅雷射光激發晶體的螢光光譜，來了解  $\text{RbGeCl}_3$  晶體的缺陷所造成能帶。掃描範圍由 360nm~800nm，量測溫度為室溫，由圖(4.5)來看當成長的晶體接近單一面時，晶體結構缺陷發光(350nm~650nm)強度也跟著下降，此結果與晶體的 XRD 及 EPMA 結果符合，因為較佳的晶體雜質所造成的晶格缺陷也較少。

#### 4.6 DTA

熱重分析儀(Thermogravimetric analyzer)係記錄物質受熱後的重量變化行為。微差掃描熱卡計(Differential scanning calorimeter)是記

錄吸熱、放熱定量焓值。將長好的晶體切成小塊，重量約 13mg 做 TGA 與 DSC，升溫速度約每分鐘 10 /min，在充滿氮氣環境下觀察材料受熱狀態，如果材料發生結晶或相變化時，由於鍵結能量和結晶形式發生變化會使的材料有吸放熱現象發生，但此時質量是不發生改變的。如果材料發生成分改變的化學變化時，例如分解時，除了吸、放熱為特徵外還有跟隨著質量變化。我們由圖(4.6)DSC,可知道晶體在 256.1 有吸熱現象及 428.0 時有大量放熱現象。而圖(4.6)TGA 中可知在 426.5 實有質量的劇烈減少，重量剩下約原來的 70%而後一直到 500 質量無變化。由此可知晶體在 256.1 時有一相變點，428 為一分解點，此結果與外國文獻<sup>[13,14]</sup>比較結果得知 RGC 確實只有一個相變點在 531<sup>o</sup>K 且在低溫 150<sup>o</sup>K 時也有一相變化，另外由 CsGeX<sub>3</sub> 及 RbGeX<sub>3</sub> 系列來看當 (X：鹵素元素)的分子量越大時其相變點越多的趨勢來說，CsGeCl<sub>3</sub> 及 RbGeCl<sub>3</sub> 皆只有一個相變點。

#### 4.7 微結晶結構

利用化學合成及恆溫槽長晶時，除了需具備晶種的選定、溫度的控制外還需要選擇成長晶體時所要加入的溶液濃度，才能得到品質好且夠大的晶體，所以我們挑選成長的晶體的配比溶液及 HCl - RbCl - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液以 1:1 的比例加入，再放入晶種以觀察溶液時的微結晶結構及形成微小晶體時的缺陷，觀察的晶體大小為 (1mm ×1mm ×1mm)。

HCl-RbCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液是以 5ml-Xmg-5ml 的比例調配而成。X:為 0.02g、0.04g、0.08g、0.16g、0.32g、0.64g 和 1.28g，混合後溶液後以滴管吸出 3c.c.，滴在玻片上在蓋上載玻片以偏光顯微鏡觀察，當 x=0.02g 時從結晶圖(4.7.1)中可看出晶體有許多的空洞缺陷。x=0.02g 及 0.04g 時，從微結晶圖(4.7.8)(4.7.9)可觀察出大多為正方形、長方形的微結晶結構。當 X=0.08g、0.16g 和 0.32g 時，從結晶圖(4.7.3 4.7.5)上結晶圖大多為層狀且透明密實，已無空洞缺陷，而微結晶結構圖(4.7.10 4.7.12)可觀察出除方形外，還有六方形的微結晶結構。當 X=0.64g 及 1.28g 時，結晶圖並無大變化，但是微結晶圖(4.7.13)及(4.7.14)中並無六角形的微結晶。從結晶及微結晶圖中我們可得 x=0.08g~0.32g 的比例中，有一特殊微結晶結構且有較好的結晶性，所以，挑選 X=0.08g~0.32g 的比例來當成長晶體時所要加的溶液。

## 第五章 結論

近來，三元鹵化物是一個被研究用來在紅外光倍頻的材料，本實驗以化學反應法成功合成出晶體，並以無晶種方式改善化學合成過程成長出單晶晶種，並將晶體研磨成粉末，並量測出其有效倍頻光轉換係數。

經由第三章及第四章的結果與討論得到以下幾點結論：

1. 長晶所用的複晶原料之取得，我們以化學合成反應成功合成出  $\text{RbGeCl}_3$  晶體。
2. 以無晶種方式成長  $\text{RbGeCl}_3$  晶體備製為晶種，再以改變再結晶的溶液比例，以飽和溶液方式成功成長沿著(100)，(200)，(300)，(400)面成長的晶體，而提高晶體品質。
3. 根據紫外、可見光及紅外光的穿透光譜我們得知晶體的能隙是  $3.84\text{eV}$ ，而其穿透範圍由  $310\text{nm}$  到  $800\text{nm}$  穿透率可達 10%到 20%，而紅外光穿透範圍可由  $800\text{nm}$  一直到  $20\mu\text{m}$  甚至更遠且穿透率可達 60%~70%，其中  $12\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$  及  $18\mu\text{m}$  階有吸收峰，與理論計算結果比較應為紅外活性吸收峰(IR active modes)。
4. 由 DTA 的資料顯示在溫度  $256.1$  時有一相變點，與國外其他文獻<sup>[14]</sup>是相符合的，拉曼光譜發現的四個峰值  $141\text{cm}^{-1}$ 、 $175\text{cm}^{-1}$ 、



- 251<sup>-1</sup>cm、278<sup>-1</sup>cm、324<sup>-1</sup>cm 分別為 GeCl<sub>3</sub><sup>-1</sup> 陰離子團 的 stretched 及 anti-stretched modes ，此結果並無其他文獻可供比較
5. 從晶體溶解於不同比例 HCl-RbCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的溶液，可觀察出不同的微結晶結構，有助於成長晶體時，需加入的適當濃度配比，以成長出較佳及較大的晶體。
  6. 由粉末二倍頻的量測結果，我們得知 RbGeCl<sub>3</sub> 材料確實有非線性的係數存在，從實驗得知有效倍頻光轉換係數大約是 KDP 的 1/3，但對於應用在紅外光範圍仍有很大效率，另外也可得知基頻光及倍頻光時的折射率值，分別為  $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$  時  $n = 1.93$ ， $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$  時  $n = 1.94$ 。